

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-347478

(43)Date of publication of application : 21.12.1999

(51)Int.Cl.

B05D 1/26
B05C 11/00
H01L 21/027

(21)Application number : 10-156530

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 05.06.1998

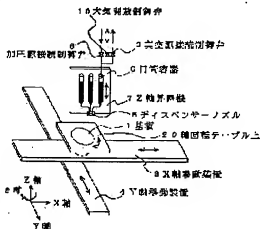
(72)Inventor : NISHIZAWA HIROSHI
YOSHINO ATSUSHI
SAKATA TOICHI
HIRAI KEIZO

(54) PRODUCTION OF PATTERN FILM AND ELECTRONIC PARTS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily form a pattern film at a low cost and with high yield, high reliability, good liquid removal and good productivity when an org. or inorg. viscous material is applied on the objective member to be coated, by applying the material while changing the pressure of the gas applied on the viscous material to control the ejection speed through a nozzle.

SOLUTION: At least one dispenser nozzle (nozzle) 5 is disposed above a substrate 1 and connected to at least one cylindrical container 6 filled with a viscous material through a pipe. The nozzle 5 and the cylindrical container 6 are fixed to a Z-axis elevator 7. As for the nozzle 5, a proper nozzle such as a single control multipoint nozzle is used. The viscous material is ejected through the nozzle 5, and the pressure of the gas applied for ejection is determined considering the shape and size of the aperture of the nozzle 5 and the viscosity, coating rate and film thickness of the paste. The viscous material is applied into a desired pattern on the substrate 1 while the ejection speed through the nozzle 5 is controlled by changing the pressure of the gas to be applied.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-347478

(43) 公開日 平成11年(1999)12月21日

(51) Int.Cl.⁶ 識別記号

B 0 5 D 1/26

B 0 5 C 11/00

H 0 1 L 21/027

F I

B 0 5 D 1/26

B 0 5 C 11/00

H 0 1 L 21/30

Z

5 6 4 C

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願平10-156530

(22) 出願日 平成10年(1998) 6 月 5 日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号

(72) 発明者 西澤 ▲廣▼

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化

成工業株式会社茨城研究所内

(72) 発明者 吉野 淳

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化

成工業株式会社山崎工場内

(72) 発明者 坂田 海一

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化

成工業株式会社茨城研究所内

(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パターン膜の製造法及び電子部品

(57) 【要約】

【課題】 パターン形成のためのフォトリソグラフィ工程を省略でき、300mm程度の大口径シリコンウェハや大型ガラス基板における個々のチップサイズの均一膜厚のパターン膜を形成でき、また、印刷のマスクや版も必要ないため、マスクや版の劣化や汚染がなく、被塗布部材を傷めたり、汚染したりする危険性もなく、従来の方法では為し得なかった簡便さ、低コスト、高歩留、高信頼性を持ち、しかも、液切れよくパターン膜を生産性よく形成することができるパターン膜の製造法及び簡便、低コスト、高歩留、高信頼性を持つパターン膜の製造法により配線板またはフレキシブルなテープ状基板に膜を形成した電子部品を提供する。

【解決手段】 有機または無機の粘性材料を被塗布部材に塗布するに際し、粘性材料のノズルからの吐出速度を粘性材料に印加する気体の圧力を変化させることにより調整しつつ塗布して所望のパターンを形成することと特徴とするパターン膜の製造法及び被塗布部材である電子または電気装置用基板上に前記パターン膜の製造法によ

り膜を形成してなる電子部品。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機または無機の粘性材料を被塗布材に塗布するに際し、粘性材料のノズルからの吐出速度を粘性材料に印加する気体の圧力を変化させることにより調整しつつ塗布して所望のパターンを形成することを特徴とするパターン膜の製造法。

【請求項 2】 粘性材料の粘度が $1 \sim 1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である請求項 1 記載のパターン膜の製造法。

【請求項 3】 粘性材料がチクソトロピック性を示すものである請求項 1 または 2 記載のパターン膜の製造法。

【請求項 4】 粘性材料の吐出するノズルまたは被塗布材のいずれか一方または両方を平行または回転移動させる請求項 1～3 のいずれかに記載のパターン膜の製造法。

【請求項 5】 ノズルが、塗布走行方向に対し直角に幅広い形状を有し、その底面に 1 個または複数個の吐出口を有するものである請求項 1 記載のパターン膜の製造法。

【請求項 6】 ノズルが、奥行 $0.01 \sim 1 \text{ mm}$ で、且つ、幅 $0.1 \sim 50 \text{ mm}$ のスリット状吐出口を 1 つまたは複数個有するものである請求項 1 または 5 記載のパターン膜の製造法。

【請求項 7】 ノズルが、孔の直径 $0.01 \sim 1 \text{ mm}$ の円形吐出口を $0.01 \sim 1 \text{ mm}$ の間隔で複数個有するものである請求項 1 または 5 記載のパターン膜の製造法。

【請求項 8】 ノズルが、複数個の吐出口内の粘性材料に、それぞれ独立に、圧力を印加することができる構造を有する請求項 1 または 5 記載のパターン膜の製造法。

【請求項 9】 有機の粘性材料が、アミド結合、イミド結合、エステル結合又はエーテル結合を有する耐熱性樹脂を含有するものである請求項 1 記載のパターン膜の製造法。

【請求項 10】 前記耐熱性樹脂が、分子中にヒドロキシル基、アミノ基又はカルボキシル基を有する耐熱性樹脂 $70 \sim 99.9$ 重量部に対し、ヒドロキシル基、アミノ基又はカルボキシル基と化学的に結合し得る官能基を有する架橋剤 $0.1 \sim 30$ 重量部を両者の合計量が 100 重量部になるよう配合して得られる耐熱性樹脂組成物である請求項 9 記載のパターン膜の製造法。

【請求項 11】 前記耐熱性樹脂が、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂又はこれらの前駆体である請求項 9 または 10 記載のパターン膜の製造法。

【請求項 12】 有機の粘性材料が、さらに有機溶剤を含有するものである請求項 9～11 のいずれかに記載のパターン膜の製造法。

【請求項 13】 有機の粘性材料が、前記耐熱性樹脂 $30 \sim 99.9$ 重量部に対し、無機微粒子又は有機微粒子 $1 \sim 70$ 重量部を両者の合計量が 100 重量部になるように含有するものである請求項 9～12 のいずれかに記載の

パターン膜の製造法。

【請求項 14】 有機微粒子が、平均粒子径 $200 \mu\text{m}$ 以下のアミド結合、イミド結合、エステル結合又はエーテル結合を有する耐熱性樹脂の微粒子である請求項 13 記載のパターン膜の製造法。

【請求項 15】 有機の粘性材料が、加熱乾燥前には耐熱性樹脂及び有機溶剤を含む均一相に対して有機微粒子は不均一相として存在し、加熱乾燥後には耐熱性樹脂及び有機微粒子を必須成分として含む均一相が形成されるものである請求項 13 または 14 記載のパターン膜の製造法。

【請求項 16】 有機の粘性材料の粘度が $100 \sim 400 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、チクソトロピー係数が $2.0 \sim 5.0$ である請求項 9～15 のいずれかに記載のパターン膜の製造法。

【請求項 17】 パターン膜が半導体層間絶縁膜、平坦化膜、バッファコート膜、ダイボンディング膜、 LOC 用緩衝膜、 LOC 用接着膜、液晶配向膜又は異方性導電膜である請求項 1～16 のいずれかに記載のパターン膜の製造法。

【請求項 18】 被塗布部材である電子または電気装置用基板上に請求項 1～17 のいずれかに記載のパターン膜の製造法により膜を形成してなる電子部品。

【請求項 19】 電子または電気装置用基板が、ガラス基板、配線板、フレキシブルなテープ、シリコンウェハ、半導体チップ、リードフレームである請求項 18 記載の電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は半導体層間絶縁膜、平坦化膜、バッファコート膜、ダイボンディング膜、 LOC 用緩衝膜、 LOC 用接着膜、液晶配向膜、異方性導電膜などの粘性材料のパターン膜をガラス基板、シリコンウェハ、リードフレーム、配線板などの被塗布部材上に形成する膜の製造法及びその方法を用いてパターン膜が形成されている電子部品に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、半導体装置や電子部品の製造工程では、半導体層間絶縁膜、平坦化膜、バッファコート膜などの膜形成はポリイミド樹脂液や SOG 液をスピン塗布法でシリコンウェハ上に塗布し形成していた。この方法の問題点は、ウェハ上に吐出した液の 9割以上をスピン塗布中に振りきり、捨ててしまうため、液の歩留が悪いことである。また、大口徑ウェハや大型ガラス基板上にスピン塗布法により塗布する場合はウェハ面内で均一な厚さの膜を形成することが困難である。さらに、パターン形成にはフォトリソグラフィーなどの塗布以外のパターン形成技術が必要であり、製造コストが高くなるという問題点がある。

【0003】 また、ダイボンディング剤、 LOC 用緩衝材、 LOC 用接着剤、異方性導電膜などの膜の形成は、

例えば、事前にフィルム状やテープ状に成形したものをガラス基板、ウェハ、リードフレームなどに載せ熱圧着する方法により形成されている。この方法の問題点は、いろいろな寸法の液晶表示装置、半導体チップ、リードフレームを加工する場合にはフィルムやテープの取替作業に多くの時間を要するだけでなく、フィルム化の製造コストが高いことである。さらに、複雑なパターン形成が困難である。また、ダイボンディング剤はリードフレームなどにポッティングディスペンスによって塗布される。この方法の問題点は、チップサイズが大きい場合には面内の膜厚均一性が悪く、接着強度不足が生じることがあり、また複雑なパターン形成が困難である。

【0004】また、液晶配向膜はグラビア印刷法によってもガラス基板上に形成されているが、パターンを変更する場合に版の作成に時間がかかる問題や、ガラス基板にロールが接触して印刷されるためにガラス基板を傷めたり、異物や不純物による汚染の問題がある。また、スクリーン印刷法でパターン形成する方法も提案されているが、塗布する際にマスクを被塗布部材に擦るために被塗布部材を傷めたり、異物や不純物の汚染をする問題がある。さらに、印刷するパターンを変更する場合に版の作成に時間がかかるという問題や、目的物に塗布されずにマスクの上に長期停滞する塗布液が変質してしまい、マスクの汚れや塗布欠陥をもたらすという問題がある。

【0005】また、特開平 9-131562 号公報には、ノズルからレジストを吐出させ、ノズル又は被加工材料を移動させてレジストを塗布する装置が開示されている。しかし、この装置では、液状のレジスト液をプランジャーで押し出しており、レジスト液をシリコンウェハ上に塗布する際に塗布開始および塗布終了時点の吐出速度の調整が液切れよくできないため、レジストも塗布開始および塗布終了位置での膜厚精度が不足し、例えば、スクライプラインの領域のみを残して塗布する場合、とりのパターンと塗膜がつながってしまったり、目標のスペース/線幅が達成できない問題があり、複雑または微細なパターン膜の形成ができないという問題がある。

【0006】
【発明が解決しようとする課題】本発明は、パターン形成のためのフォトリソグラフィを用いたフォトリソグラフィ工程を省略でき、300mm程度の大口径シリコンウェハや大型ガラス基板における個々のチップサイズの均一膜厚のパターン膜を形成でき、また、印刷のマスクや版も必要ないため、マスクや版の劣化や汚染がなく、被塗布部材を傷めたり、汚染したりする危険性もなく、従来の方法では為し得なかった簡便さ、低コスト、高歩留、高信頼性を持ち、しかも、液切れよくパターン膜を生産よく形成することができるパターン膜の製造法を提供するものである。

【0007】また、本発明は、例えば、半田ボールの位

置決め用スペース等を確保することができるパターン膜の製造法を提供するものである。また、本発明は、太さや間隔の様々な所望の線状パターンの描画を可能にしたパターン膜の製造法を提供するものである。本発明は、また、半導体製造プロセス中に印加させる高熱に対して耐性のあるパターン膜の製造法を提供するものである。本発明は、また、吸湿を防ぎ、塗膜表面の変質により膜厚均一性を損なう問題を解決したパターン膜の製造法を提供するものである。本発明は、また、解像性の優れたパターン膜の製造法を提供するものである。

【0008】本発明は、簡便、低コスト、高歩留、高信頼性を持つパターン膜の製造法により配線板またはフレキシブルなテープ状基板に膜を形成した電子部品を提供するものである。

【0009】
【課題を解決するための手段】本発明は、次に示すものに関する。

(1) 有機または無機の粘性材料を被塗布部材に塗布するに際し、粘性材料のノズルからの吐出速度を粘性材料に印加する気体の圧力を変化させることにより調整しつつ塗布して所望のパターンを形成することを特徴とするパターン膜の製造法。

(2) 粘性材料の粘度が $1 \sim 1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である項

(1) 記載のパターン膜の製造法。

(3) 粘性材料がテクトロロピク性を示すものである項 (1) または (2) 記載のパターン膜の製造法。

(4) 粘性材料の吐出するノズルがまたは被塗布部材のいずれか一方または両方を平行または回転移動させる項 (1) ～ (3) のいずれかに記載のパターン膜の製造法。

【0010】(5) ノズルが、塗布走行方向に対し直角に幅広の形状を有し、その底面に 1 個または複数個の吐出口を有するものである項 (1) 記載のパターン膜の製造法。

(6) ノズルが、実行 $0.01 \sim 1 \text{ mm}$ であり、且つ、幅 $0.1 \sim 50 \text{ mm}$ のスリット状吐出口を 1 つまたは複数個有するものである項 (1) または (5) 記載のパターン膜の製造法。

(7) ノズルが、孔の直径 $0.01 \sim 1 \text{ mm}$ の円形吐出口を $0.01 \sim 1 \text{ mm}$ の間隔で複数個有するものである項 (1) または (5) 記載のパターン膜の製造法。

(8) ノズルが、複数個の吐出口内の粘性材料に、それぞれ独立に、圧力を印加することができる構造を有する項 (1) または (5) 記載のパターン膜の製造法。

【0011】(9) 有機の粘性材料が、アミド結合、イミド結合、エステル結合又はエーテル結合を有する耐熱性樹脂を含有するものである項 (1) 記載のパターン膜の製造法。

(10) 前記耐熱性樹脂が、分子中にヒドロキシル基、

アミノ基又はカルボキシル基を有する耐熱性樹脂70～99.9重量部に対し、ヒドロキシル基、アミノ基又はカルボキシル基と化学的に結合し得る官能基を有する機架剤0.1～30重量部を両者の合計量が100重量部になるよう配合して得られる耐熱性樹脂組成物である項(9)記載のパターン膜の製造法。

(11) 前記耐熱性樹脂が、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂又はこれらの前駆体である項(9)又は(10)記載のパターン膜の製造法。

(12) 有機の粘性材料が、さらに有機溶剤を含有するものである項(9)～(11)のいずれかに記載のパターン膜の製造法。

(13) 有機の粘性材料が、前記耐熱性樹脂30～99重量部に対し、無機微粒子又は有機微粒子1～70重量部を両者の合計量が100重量部になるように含有するものである項(9)～(12)のいずれかに記載のパターン膜の製造法。

【0012】(14) 有機微粒子が、平均粒径 $20\mu\text{m}$ 以下のアミド結合、イミド結合、エステル結合又はエーテル結合を有する耐熱性樹脂の微粒子である項(13)記載のパターン膜の製造法。

(15) 有機の粘性材料が、加熱乾燥前には耐熱性樹脂及び有機溶剤を含む均一相に対して有機微粒子は不均一相として存在し、加熱乾燥後には耐熱性樹脂及び有機微粒子を必須成分として含む均一相が形成されるものである項(13)又は(14)記載のパターン膜の製造法。

(16) 有機の粘性材料の粘度が $100\sim 400\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、チキントロピー係数が $2\sim 0.5$ 、である項(9)～(15)のいずれかに記載のパターン膜の製造法。

(17) パターン膜が半導体層間絶縁膜、平坦化膜、バッファコート膜、ダイボンディング膜、LOC用緩衝膜、LOC用接層膜、液晶配向膜又は異方性導電膜である項(1)～(16)のいずれかに記載のパターン膜の製造法。

【0013】(18) 被塗布部材である電子または電気装置用基板上に項(1)～(17)のいずれかに記載のパターン膜の製造法により膜を形成してなる電子部品。

(19) 電子または電気装置用基板が、ガラス基板、配線板、フレキシブルなテープ、シリコンウエハ、半導体チップ、リードフレームである項(18)記載の電子部品。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明における被塗布部材としては、非接触で塗布できるものであれば特に制限はない。好ましくは、電子部品、半導体装置に使用されるものが用いられる。例えば、ガラス基板、リジッド配線板、フレキシブル配線板、シリコンウエハ、リードフレーム、ダイパッド、各種プラスチックフィルム(ポリイミドフィルム、PETフィルム、PEフィルム等)、成形加工品、各種金属基板(銅、アルミ、ステンレス等)、紙類

などが挙げられる。また、配線のコネクタ部分、搭載されたチップ、ワイヤーボンディング部分などの実装されたものも含まれる。特に、好ましくは、電子部品として取り扱われるものが好ましい。

【0015】本発明における粘性材料を塗布するに際し、好ましい雰囲気は、乾燥ガス雰囲気である。この乾燥ガス雰囲気は好ましい相対湿度は50%以下、より好ましくは30%以下、特に好ましくは10%以下である。相対湿度が50%を超えるると特に吸湿性が強い粘性材料の場合には大気中からの吸湿によって粘性材料の粘度変化や固化が生じ易くなる。

【0016】粘性材料は、適当なノズルから吐出されるが、このとき印加される気体の圧力は、ノズルの開口部の形状及び大きさ、ペーストの粘度、塗布速度、膜厚等を考慮して決定されるが、通常、 $0.01\sim 10\text{kgf/cm}^2$ (ゲージ圧)の範囲から選択されることが好ましい。また、使用される気体としては、空気、窒素ガス等が使用される。特に、本発明における粘性材料を被塗布部材に所望のパターンに塗布して、必要により加熱または乾燥させてパターン膜とさせる。

【0017】被塗布部材が、半導体チップ、リードフレーム、ダイパッド、シリコンウエハ、パッケージ用基板、配線板等の電子部品(半導体装置を包含する)の場合、被塗布部材の表面または表面のスクレイブライン、ボンディングパッド、導通孔等の以外の全域または一部に本発明における粘性材料をパターン状に塗布して、最終的に上記のパターン膜に形成することができる。

【0018】本発明における粘性材料は、被塗布部材への保護膜、接着膜等の形成のために土油されるだけでなく、半導体装置、配線板等の電子部品の層間絶縁膜、バッファコート膜、レジスト膜等の形成のために使用される。

【0019】本発明における粘性材料の加熱または乾燥時の温度は、有機の粘性材料では 400°C 以下であることが好ましい。 400°C を超えると粘性材料の熱分解が生じ易くなる。

【0020】無機の粘性材料では焼成してパターン膜とする場合には有機物質の熱分解温度以上で行うことが好ましい。通常 $500\sim 1500^\circ\text{C}$ の温度範囲が用いられる。また、溶剤の乾燥のみを行う場合は、通常 $50\sim 500^\circ\text{C}$ の温度範囲が用いられる。前記したポリイミド樹脂の前駆体又はポリアミドイミド樹脂の前駆体は加熱乾燥時に閉環反応させてイミド化を行うことが好ましい。

【0021】本発明における有機または無機の粘性材料としては、好ましくは $1\sim 1000\text{Pa}\cdot\text{s}$ (25°C)の有機または無機の化合物であればよく、特に制限されない。粘度が $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 未満であると粘性材料が吐出口から自然流出し易くなり、吐出端口に小さくしなくてはならぬ厚膜が得にくくなり、また、厚膜、高解像度の線状や密なパターンが得にくくなる。 $1000\text{Pa}\cdot\text{s}$ を超えると粘性材

料に混入した泡が抜けにくいため、粘性材料を吐出する際の圧損が生じ易く、連続的な欠損のないパターン膜の形成がしにくくなり、また、粘度が高すぎるため作業性に劣る傾向がある。

【0022】本発明における有機の粘性材料としては、耐熱性樹脂を含むものが好ましく用いられるが、その耐熱性樹脂としては、1%重量減少開始温度が250℃以上であるものが好ましく、300℃以上のものがより好ましく、350℃以上のものが特に好ましい。1%重量減少開始温度が低すぎると高温での熱処理工程時、例えばワイヤーボンディング時にアウトガスが発生し易く、パターン膜の精度、従って、電子部品、半導体装置の信頼性が低下する。1%重量減少開始温度は、例えば、セイコー電子工業株式会社製TG-DTA300型を用いて、空气中、昇温速度10℃/minで測定することができる。サンプル量は10mgとすることが好ましい。

【0023】本発明における粘性材料は、特に半導体チップとリードフレームとの接着性、封止材との接着性、半導体装置におけるはんだリフロー時の耐パッケージクラック性の点で好ましいものとするために、それに含まれる耐熱性樹脂が封止剤構成樹脂に不溶性のものが使用される。また、粘性材料は、半導体チップとリードフレームとのせん断接着力が1(N/4mm²)以上であるように調整されたものであることが好ましい。

【0024】前記耐熱性樹脂としては、例えばアミド結合、イミド結合、エステル結合、エーテル結合、シクロアルキル基、複素環等を有するものがある。具体的には、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂等がある。

【0025】エポキシ樹脂としては、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を含むものであれば特に制限はなく、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールAD、ビスフェノールS、ビスフェノールF若しくはハロゲン化ビスフェノールAとエポキシクロルヒドリンとの縮合物等のエポキシ型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、又はこれらエポキシ樹脂のハロゲン化物、例えば臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ型エポキシ樹脂などが挙げられる。これらの1種又は2種以上を使用することもできる。

【0026】市場で入手可能な好適なエポキシ樹脂の具体例としては、例えば、油化シェルエポキシ(株)製エポコート815、825、827、828、834、1001、1004、1007、1009等のビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポコート152、154、日本化薬(株)製EPPN-201、ダウケミカル社製DEN-438等のフェノールノボラック型エポキシ樹脂、日本化薬(株)製EOCN-102S、103S、1

04S等の○クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ(株)製Epon 1031S、チバガイギー社製アラリダイト0163、ナガセ化成(株)製デナコールEX-611、EX-614、EX-614B、EX-622、EX-512、EX-521、EX-421、EX-411、EX-321等の多官能エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ(株)製エビコート604、東都化成(株)製YH-434、三菱ガス化学(株)製TETRAD-X、TETRAD-C、日本化薬(株)製GAN、住友化学(株)製ELM-120等のアミン型エポキシ樹脂、チバガイギー社製アラリダイトPT810等の複素環含有エポキシ樹脂、UCC社製ERL4234、4299、4221、4206等の脂環式エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0027】エポキシ樹脂は、エポキシ当量が150～3,000のものが好ましく、180～1,000のものが更に好ましい。

【0028】フェノール樹脂としては、分子内に少なくとも2個のフェノール性ヒドロキシル基を含むものであれば特に制限はなく、例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ポリマービスフェノール、フェノールアラキル樹脂、キシリレン型フェノールノボラック樹脂などが挙げられる。フェノール樹脂の数平均分子量は、150～5,000であることが好ましく、300～3,000であることが更に好ましい(数平均分子量の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィにより標準ポリスチレンの検量線を用いて行う。以下同様。)

【0029】フェノキシ樹脂としては、数平均分子量が20,000～50,000のものが好ましく、30,000～40,000のものが更に好ましい。

【0030】エポキシ樹脂又はフェノール樹脂を用いる場合、必ずしも硬化剤を用いる必要はないが、酸無水物、アミン系化合物等の硬化剤を添加することができる。硬化剤を添加することによって樹脂ペーストの複素粘度、損失弾性率又は貯蔵弾性率の経時変化が大きくなり、貯蔵安定性又は作業性が低下するときには、樹脂ペーストに硬化剤を添加せず、使用直前にその樹脂ペーストに硬化剤を添加することが好ましい。硬化剤を添加した樹脂ペーストが前記した複素粘度、損失弾性率又は貯蔵弾性率を満足することが好ましい。

【0031】上記酸無水物としては、テトラヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コウ酸、無水メチルナジック酸等のエポキシ樹脂の硬化剤として知られているものが使用できる。上記アミン系化合物としては、ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレントリアミン等のやはりエポキシ樹脂の硬化剤として知られているものが使用できる。酸無水物又はアミン系化合物は、エポキシ樹脂100重量部に対して、0.5～

50重量部の範囲で使用することが好ましい。また、酸無水物又はアミン系化合物は、フェノール樹脂100重量部に対して、0、1〜30重量部の範囲で使用することが好ましい。

【0032】フェノール樹脂とエポキシ樹脂とは、一方を他方の硬化剤として使用することができる。この場合、フェノール樹脂100重量部に対して、エポキシ樹脂0、1〜30重量部の範囲で使用することが好ましい。

【0033】フェノキシ樹脂を用いるとき、硬化剤として、酸無水物、あるいはイソシアネート化合物を用いることができる。これらは、フェノキシ樹脂100重量部に対して、1〜10重量部の範囲で使用するが好ましい。酸無水物としては前記したものを使用できるが、トリメリット酸、ピロメリット酸等、これらの酸無水物を使用できる。イソシアネート化合物としては、後述する化合物を使用することができるが、メチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等が好ましい。

【0034】また、前記耐熱性樹脂の具体例としては、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂等がある。ポリイミド樹脂及びポリアミドイミド樹脂については、その前駆体であるポリアミド酸又はその一部イミド化樹脂を使用してもよい。耐熱性樹脂を含有する粘性材料は熱可塑性でも熱硬化性でもよい。ポリイミド樹脂は、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミン化合物とを反応させて得ることができる。

【0035】芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ベンゼン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノントラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ベンゾフェノントラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノントラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-ナフタレンテトラカルボン

酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 6-ジクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 7-ジクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-テトラクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1, 8, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メチルフェニルシラン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン二無水物、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシリルベンゼン二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシクロヘキサン二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、4, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、1, 4-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸無水物)、1, 3-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸無水物)、1, 2-エチレン)ビス(トリメリット酸無水物)、1, 3-エチレン)ビス(トリメリット酸無水物)、1, 4-エチレン)ビス(トリメリット酸無水物)、1, 5-エチレン)ビス(トリメリット酸無水物)、1, 6-エチレン)ビス(トリメリット酸無水物)、1, 7-エチレン)ビス(トリメリット酸無水物)、1, 8-エチレン)ビス(トリメリット酸無水物)、1, 9-エチレン)ビス(トリメリット酸無水物)、1, 10-エチレン)ビス(トリメリット酸無水物)、1, 11-エチレン)ビス(トリメリット酸無水物)、1, 12-エチレン)ビス(トリメリット酸無水物)、1, 13-エチレン)ビス(トリメリット酸無水物)、1, 14-エチレン)ビス(トリメリット酸無水物)、1, 15-エチレン)ビス(トリメリット酸無水物)、1, 16-エチレン)ビス(トリメリット酸無水物)、1, 17-エチレン)ビス(トリメリット酸無水物)、1, 18-エチレン)ビス(トリメリット酸無水物)などがあり、これら2種以上を併用してもよい。

【0036】上記芳香族テトラカルボン酸二無水物には、目的に応じて芳香族テトラカルボン酸二無水物以外のテトラカルボン酸二無水物を芳香族テトラカルボン酸二無水物の50モル%を超えない範囲で用いることができる。このようなテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、エチレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、チオフェン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、デカ

ヒドロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、4, 8-ジメチル-1, 2, 3, 5, 6, 7-ヘキサヒドロナフタレン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、ピロリジン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロプタンテトラカルボン酸二無水物、ビス(エキソピシロ[2, 2, 1]ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸無水物)、ビスシクロ(2, 2, 2)-オクト(7)-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、テトラヒドロフラン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。

【0037】芳香族ジアミン化合物としては、例えば、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルケトン、3, 4'-ジアミノジフェニルケトン、4, 4'-ジアミノジフェニルケトン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、3, 3'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン、3, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン、4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホンなどが挙げられる。

【0038】上記芳香族ジアミン化合物には、目的に応じて芳香族ジアミン化合物以外のジアミン化合物を芳香族ジアミン化合物の50モル%を超えない範囲で用いることができる。このようなジアミン化合物としては、例えば、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノプロパン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクトタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルポリシロキサンなどが挙げられる。

【0039】本発明における芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミン化合物とは、ほぼ等モルで反応させることが膜特性の点で好ましい。

【0040】芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミン化合物の反応は、有機溶媒中で行う。有機溶媒としては、例えば、*N*-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、1, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-2(1*H*)-ピリミジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の含窒素化合物、スルホラン、ジメチルスルホキシド等の硫黄化合物、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 γ -ヘプタラクトン、 α -アセチル- γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等のラクトン類、ジオキサン、1, 2-ジメチルキエタン、ジエチレングリコールジメチル(又はジエチル、ジプロピル、ジブチル)エーテル、トリエチレングリコール(又はジエチル、ジプロピル、ジブチル)エーテル、テトラエチレングリコールジメチル(又はジエチル、ジプロピル、ジブチル)エーテル等のエーテル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン類、ブタノール、オクタールアルコール、エチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールモノメチル(又はモノエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノメチル(又はモノエチル)エーテル、テトラエチレングリコールモノメチル(又はモノエチル)エーテル等のアルコール類、フェノール、クレゾール、キシレノール等のフェノール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセソルブアセテート、ブチルセソルブアセテート等のエステル類、トルエン、キシレン、ジエチルベンゼン、シクロヘキサン等の炭化水素類、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、モノクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類などが用いられる。

【0041】これらは単独又は混合して用いられる。溶解性、低吸湿性、低温硬化性、環境安全性等を考慮するとラクトン類、エーテル類、ケトン類等を用いることが好ましい。

【0042】反応温度は80℃以下、好ましくは0～50℃で行う。反応が進行するにつれ反応液は徐々に増粘する。この場合、ポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミド酸が生成する。このポリアミド酸を部分的にイミド化してもよく、これもポリイミド樹脂の前駆体に含まれる。

【0043】ポリイミド樹脂は、上記反応物（ポリアミド酸）を脱水閉環して得られる。脱水閉環は、120℃～250℃で熱処理する方法（熱イミド化）や脱水剤を用いて行う方法（化学イミド化）で行うことができる。120℃～250℃で熱処理する方法の場合、脱水反応で生じる水を系外に除去しながら行うことが好ましい。この際、ベンゼン、トルエン、キシレン等を用いて水を共沸除去してもよい。

【0044】脱水剤を用いて脱水閉環を行う方法は、脱水剤として無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸等の酸無水物、ジシクロヘキシルカルボジイミド等のカルボジイミド化合物等を用いるのが好ましい。このとき必要に応じてピリジン、イソキノリン、トリメチルアミン、アミノピリジン、イミダゾール等の脱水触媒を用いてもよい。脱水剤又は脱水触媒は、芳香族テトラカルボン酸無水物1モルに対し、それぞれ1～8モルの範囲で用いることが好ましい。

【0045】本発明におけるポリアミドイミド樹脂又はその前駆体は、前記ポリイミド又はその前駆体の製造において、芳香族テトラカルボン酸無水物の代わりに、トリメリット酸無水物又はトリメリット酸無水物のクロライド等のトリメリット酸無水物誘導体などの3個のトリカルボン酸無水物又はその誘導体を使用することにより製造することができる。また、芳香族ジアミン化合物及びその他のジアミン化合物の代わりにアミノ基以外の残基がそのジアミン化合物に対応するジソシアネート化合物を使用して製造することもできる。使用できるジソシアネート化合物としては、前記芳香族ジアミン化合物又はその他のジアミン化合物とホスゲン又は塩化チオニルを反応させて得られるべきものである。

【0046】本発明におけるポリアミド樹脂は、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸等の芳香族ジカルボン酸、これらのジクロライド、酸無水物等の誘導体と前記した芳香族ジアミン化合物又はこれと他のジアミン化合物を反応させることにより製造することができる。

【0047】本発明におけるポリエステル樹脂として、上記のテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸等の芳香族ジカルボン酸、これらのジクロライド、酸無水物等の誘導体と、1,4-ジヒドロキシベンゼン、ビスフェノールF、ビスフェノールA、4,4'-ジヒドロキ

シビフェニル等の芳香族ジオール化合物を反応させて得られるものがある。

【0048】また、本発明におけるポリアミドイミド樹脂としては、芳香族テトラカルボン酸無水物とイソフタル酸ジヒドロジドを必須成分として含有する芳香族ジアミン化合物とを反応させて得られるポリアミドイミド樹脂が好ましく用いられる。芳香族テトラカルボン酸無水物及び芳香族ジアミン化合物としては前記のものが用いられる。イソフタル酸ジヒドロジドの芳香族ジアミン化合物中のモル比は1～10.0モル%とすることが好ましい。1モル%未満では封止材構成樹脂に対する耐溶解性が低下する傾向にあり、イソフタル酸ジヒドロジドの含有量が多いと接着剤層の耐湿性が低下する傾向にあるので10～80モル%がより好ましく、20～70モル%が特に好ましく用いられる。このポリアミドイミド樹脂は芳香族テトラカルボン酸無水物と芳香族ジアミン化合物との配合比、使用有機溶媒、合成法などを前記ポリイミド樹脂の合成と同様にして得ることができる。

【0049】本発明における耐熱性樹脂は、有機溶剤に溶解して粘性材料とすることが好ましい。有機溶剤として、例えば「溶剤ハンドブック」（講談社、1976年刊行）の143～852頁に掲載されている溶剤が用いられる。例えばN-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、1,3-ジメチル-2,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリノン等の含窒素化合物、スルホラン、ジメチルスルホキシド等の硫黄化合物、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、γ-カプロラクトン、γ-ヘプタラクトン、α-アセチル-γ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトン等のラクトン類、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチル（又はジエチル、ジプロピル、ジブチル）エーテル、トリエチレングリコールジメチル（又はジエチル、ジプロピル、ジブチル）エーテル、テトラエチレングリコールジメチル（又はジエチル、ジプロピル、ジブチル）エーテル等のエーテル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン類、ブタノール、オクタールアルコール、エチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールモノメチル（又はモノエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はモノエチル）エーテル、テトラエチレングリコールモノメチル（又はモノエチル）エーテル等のアルコール類、フェノール、クレゾール、キシレノール等のフェノール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のエステル類、トルエン、キシレン、ジエチルベンゼン、シクロヘキサン等の炭化水素類、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、モノクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネ

ート類などが用いられる。

【0050】また、本発明における粘性材料には、適度なチキソトロピー性を付与することが好ましい。適度なチキソトロピー性が付与された粘性材料としては、有機溶剤、これに溶解されている耐熱性樹脂、および、溶液中に分散している無機微粒子又は有機微粒子を含有させた耐熱樹脂ペーストからなるものがある。無機微粒子又は有機微粒子を含有させることにより、チキソトロピー性を付与することができる。有機溶剤としては、前記したものが使用できる。無機微粒子又は有機微粒子は、耐熱性樹脂 30～99 重量部に対し、無機微粒子又は有機微粒子 1～70 重量部を両者の合計量が 100 重量部になるよう配合することが好ましい。無機微粒子又は有機微粒子が 1 重量部未満ではチキソトロピー性が不十分となり、解像性が得られにくくなる傾向がある。70 重量部を超えるに塗布性と作業性が低下する傾向にある。

【0051】無機微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、酸化 tantalum、ジルコニア、塩化珪素、チタンバリウム、炭酸バリウム、チタン酸鉛、チタン酸ジルコン酸鉛、チタン酸ジルコン酸ランタン鉛、酸化ガリウム、スピネル、ムライト、コーディエライト、タルク、チタン酸アルミニウム、イットリア含有ジルコニア、硫酸バリウム、珪酸バリウム等の絶縁性無機微粒子などが用いられる。

【0052】耐熱樹脂ペーストの主成分の耐熱性樹脂は、有機溶剤に可溶性のものが使用されるが、これに対して、前記有機微粒子はその有機溶剤に加熱乾燥前には不溶性のものが使用される。

【0053】有機微粒子としては、アミド結合、イミド結合、エステル結合又はエーテル結合を有する耐熱性樹脂の微粒子が好ましい。この耐熱性樹脂としては、耐熱性と機械特性の観点から好ましくはポリイミド樹脂若しくはその前駆体、ポリアミドイミド樹脂若しくはその前駆体、又はポリアミド樹脂の微粒子が用いられる。

【0054】上記ポリアミド樹脂若しくはその前駆体、ポリアミドイミド樹脂若しくはその前駆体、又はポリアミド樹脂としては、前記に例示したポリアミド樹脂又はその前駆体、ポリアミドイミド樹脂又はその前駆体、あるいはポリアミド樹脂の中から有機溶剤に加熱乾燥前には不溶性のものを選択して使用される。耐熱性樹脂の微粒子は、微粒子の状態耐熱樹脂ペーストの有機溶剤に加熱乾燥前には不溶性のものが選択して使用される。

【0055】微粒子化の方法としては、例えば、非重合法（特公昭 60-48531 号公報、特開昭 59-230018 号公報）、沈澱重合法（特開昭 59-108030 号公報、特開昭 60-21425 号公報）、樹脂溶液から回収した粉末を機械粉砕する方法、樹脂溶液を貧溶媒に加えるが高せん断下に微粒子化する方法、樹脂溶液の噴霧溶液を乾燥して微粒子を得る方法、溶剤又は樹脂溶液中で溶剤に対して溶解性の温度依

存性を持つ樹脂を析出微粒子化する方法などがある。

【0056】有機微粒子の熱分解温度は、好ましくは 250℃以上であり、特に好ましくは 350℃以上の耐熱性樹脂微粒子が用いられる。

【0057】無機微粒子、有機微粒子は、それぞれ必要に応じて 2 種以上用いられる。また、無機微粒子、有機微粒子とを混合して用いても構わない。無機微粒子、有機微粒子は、平均粒子径が 40 μm 以下のものが好ましく用いられる。チキソトロピー性を有する耐熱樹脂ペーストを塗布する際の被塗布材へのダメージが少なく、かつイオン性不純物濃度を低くできる平均粒子径が 20 μm 以下の前記アミド結合、イミド結合、エステル結合又はエーテル結合を有する耐熱性樹脂の微粒子がより好ましく用いられる。好ましくは 0.1～10 μm のものが用いられる。

【0058】耐熱樹脂ペーストとしては、加熱乾燥前には耐熱性樹脂及び有機溶剤を含む均一層に対して有機微粒子は不均一相として存在し、加熱乾燥後には耐熱性樹脂及び有機微粒子を必須成分として含む均一相が形成されるように配合したものが好ましく用いられる。前記したように耐熱樹脂ペーストの主成分の耐熱性樹脂は、耐熱樹脂ペーストに使用される有機溶剤に可溶性のものが使用され、前記有機微粒子はその有機溶剤に加熱乾燥前には不溶性のものが使用されるが、両者とも加熱乾燥するときの温度ではその有機溶剤に溶解する性質を有することが好ましい。ここで、加熱乾燥とは、前記した被塗布材への膜作製時の乾燥を意味し、乾燥温度は 50～350℃が好ましい。

【0059】また、加熱乾燥後には耐熱性樹脂及び有機微粒子を必須成分として含む均一相が形成されるようにするために耐熱性樹脂と有機微粒子は相溶性を有するものを使用することが好ましい。耐熱性樹脂と有機微粒子とは相溶性を有するものが好ましく用いられる。具体的には、好ましくは耐熱性樹脂と有機微粒子との溶解性パラメータの差が 2.0 以下、より好ましくは 1.5 以下である組合せのものが用いられる。ここで、溶解性パラメータは、Polym. Eng. Sci., Vol. 14 の 147～154 頁に記載されている Fedors の方法に準じて計算される値 [単位: (MJ/m³)^{1/2}] である。

【0060】このような有機微粒子を用いた耐熱性樹脂組成物は、例えば特開平 2-289646 号公報、特開平 4-248871 号公報、特開平 4-85379 号公報に記載されているものを用いることができる。有機微粒子は材質的には前記した耐熱性樹脂が使用できるが、前記したように耐熱接着剤液とするための有機溶剤に加熱乾燥前には不溶性のものが使用される。

【0061】このような有機微粒子を用いた耐熱樹脂ペーストは室温においても加熱乾燥時においても有機溶剤に不溶な無機微粒子、有機微粒子を用いた耐熱樹脂ペーストに比べて、ピンホール、空隙などの欠陥がなく均一

で厚膜形成が可能であり、また機械強度、耐湿性に著しく優れる乾燥膜を形成することができる。加熱乾燥前は耐熱性樹脂及び有機溶剤を含む均一相に対して有機微粒子は不均一相として存在し、加熱乾燥後には耐熱性樹脂、有機微粒子及び橋架け剤を必須成分として含む均一相が形成されるようにした耐熱樹脂ペーストは特に好ましく用いられる。この耐熱樹脂ペーストは特に半導体チップとリードフレームとの接着性、封止材との接着性、半導体装置におけるはんだリフロー時の耐パッケージクラック性の点で特に好ましく用いられる。橋架け剤は、加熱乾燥前には耐熱性樹脂及び溶剤と共に均一相を形成していることが好ましい。橋架け剤は、加熱乾燥前に、耐熱性樹脂と反応していてもよいが、加熱乾燥時に耐熱性樹脂と反応することが好ましい。

【0062】前記したいずれの均一相においても加熱乾燥後に残存する有機溶剤を含んでいてもよい。

【0063】無機微粒子又は有機微粒子を耐熱性樹脂を有機溶剤に溶解させた溶液中に分散させる方法としては、通常、塗料分野で行われていたロール練り、ボールミル練りなどが適用され、十分な分散がなされる方法であればよく特に制限はない。分散工程中に汚染するイオン性不純物濃度を低く、低コスト化できる方法として、前記耐熱性樹脂溶液中有機微粒子を直接析出微粒子化させる混練操作を必要としない分散法が特に好ましく用いられる。

【0064】前記した耐熱性樹脂として、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基等の官能基を有するものを用いることができる。これらの基は、前記した耐熱性樹脂においてその樹脂分子の末端に存在する場合もあるが、少なくとも末端でない分子中に存在するものを用いることが好ましい。このように樹脂が官能基を有する場合、それらの官能基と反応性の官能基を有する橋架け剤を併用することが好ましい。

【0065】そこで、前記の耐熱樹脂ペーストとして、好適には次に示す耐熱樹脂ペーストを使用することができ、すなわち、その耐熱樹脂ペーストは、(A)分子中にヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基等の官能基を有する耐熱性樹脂、(B)有機微粒子、(C)前記ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基等の官能基と化学的に結合し得る官能基を有する橋架け剤及び(D)溶剤を含み、加熱乾燥前には(A)耐熱性樹脂、(C)橋架け剤及び(D)溶剤からなる均一相に対して(B)有機微粒子が不均一相として存在し、加熱乾燥後には(A)耐熱性樹脂、(B)有機微粒子及び(C)橋架け剤を必須成分として含む均一相が形成されるように配合したことを特徴とする耐熱樹脂ペーストである。

【0066】橋架け剤としては、例えばエポキシ基、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、メチロール基、マレイミド基、オキサソリン基、ビニル基、メタクリロイル基、メトキシシラン基、エトキシシラン基の1

種又は2種以上を分子内に少なくとも2個以上有する化合物がある。前記耐熱性樹脂と橋架け剤は両者の合計量が100重量部とされたとき、前者70〜99.9重量部に対して後者0.1〜30重量部用いることが好ましい。橋架け剤が0.1重量部未満であるとき、耐熱性樹脂の橋架け度が不十分となるので封止材の成形温度下で封止材構成樹脂に溶解し易くなり、はんだリフロー時のパッケージクラックが生じ易くなる傾向がある。また、橋架け剤が30重量部を超えると、耐熱性樹脂の橋架け度が過剰になり半導体チップはリードフレームとの熱圧着性が低下するため、せん断接着力が低下する傾向がある。すなわちゆるやかな橋架け度をもつものが好ましく用いられる。橋架け剤としては、特に制約はないが好ましくはカップリング剤が用いられる。

【0067】前記の官能基を有する耐熱性樹脂としては、ヒドロキシル基、アミノ基又はカルボキシル基を有する耐熱性樹脂が好ましく、これに対して前記の橋架け剤としては、ヒドロキシル基、アミノ基又はカルボキシル基と化学的に結合し得る官能基を有する橋架け剤が好ましい。ヒドロキシル基、アミノ基又はカルボキシル基と化学的に結合し得る官能基を有する橋架け剤としては、その化合物分子中に2個以上の官能基を有し、そのうちの少なくとも1個は前記分子中にヒドロキシル基、アミノ基又はカルボキシル基を有する耐熱性樹脂と反応し、残りの官能基は前記分子中にヒドロキシル基又はカルボキシル基を有する耐熱性樹脂と反応するか官能基同士で反応するものを用いることが好ましい。かかる2個以上の官能基を有する限り、その分子構造、分子量などに特に制限はない。

【0068】このようなヒドロキシル基と反応する官能基としては、例えばエポキシ基、イソシアナート基、メチロール基などが挙げられる。カルボキシル基と反応する官能基としては、例えばエポキシ基、アミノ基、ビニル基、オキサソリン基などが挙げられる。官能基同士で反応する基としては、メトキシシラン基、エトキシシラン基などが挙げられる。耐熱樹脂ペーストの乾燥物にゆるやかな橋架け構造をもたせることができ、耐熱樹脂ペーストの保存安定性に優れるカップリング剤が橋架け剤として好ましく用いられる。カップリング剤としては、例えば、シランカップリング剤、テタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤などが挙げられる。シランカップリング剤がより好ましく用いられる。

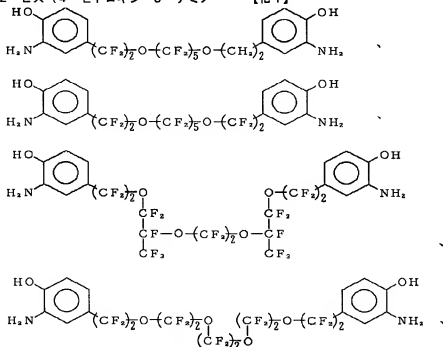
【0069】ヒドロキシル基を分子中に有する耐熱性樹脂としては、前記したポリイミド樹脂又はその前駆体、ポリアミドイミド樹脂又はその前駆体、ポリアミド樹脂の合成において、一部又は全部としてヒドロキシル基を有するジアミノヒドロキシル化合物を使用することにより製造することができる。

【0070】ジアミノヒドロキシル化合物としては、例えば1,2-ジアミノノ-4-ヒドロキシベンゼン、1,3

ージアミノ-5-ヒドロキシベンゼン、1, 3-ジアミノ-4-ヒドロキシベンゼン、1, 4-ジアミノ-6-ヒドロキシベンゼン、1, 5-ジアミノ-6-ヒドロキシベンゼン、1, 3-ジアミノ-4, 6-ジヒドロキシベンゼン、1, 3-ジアミノ-4, 5-ジヒドロキシベンゼン、4- (3, 5-ジアミノフェノキシ) フェノール、3- (3, 5-ジアミノフェノキシ) フェノール、2- (3, 5-ジアミノフェノキシ) フェノール、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-アミノフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、ビス (4-ヒドロキシ-3-アミノフェニル) ケトン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-アミノフェニル) スルフィド、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-アミノフェニル) エーテル、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-アミノ

フェニル) スルホン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-アミノフェニル) メタン、4- [(2, 4-ジアミノ-5-ピリミジニル) メチル] フェノール、p- (3, 6-ジアミノ-2-トリアジン-2-イル) フェノール、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-アミノフェニル) ジフルオロメタン、2, 2-ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル) ケトン、2, 2-ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル) スルフィド、2, 2-ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル) エーテル、2, 2-ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル) スルホン、2, 2-ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル) メタン、2, 2-ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル) ジフルオロメタン、

【化1】



などが用いられる。

【0071】溶解性及びヒドロキシル基濃度を高めることができ、経済性に優れる2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-アミノフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニルが好ましく用いられる。

【0072】ジアミノヒドロキシ化合物の芳香族ジアミン化合物中のモル比は1~100モル%とすることが好ましい。1モル%未満では封止材構成樹脂に対する耐溶解性が低下する傾向にあり、ジアミノヒドロキシ化合物の含有量が多いと乾燥膜の吸湿率が大きくなる傾向にあ

る。特に5~80モル%がより好ましく、10~50モル%が特に好ましく用いられる。

【0073】カルボキシル基を分子中に有する耐熱性樹脂は、前記したポリイミド樹脂又はその前駆体、ポリイミドイミド樹脂又はその前駆体、ポリイミド樹脂の合成において、ジアミン成分の一部として、カルボキシル基を有するジアミン化合物を使用することにより製造することができる。

【0074】カルボキシル基を有するジアミン化合物としては、1分子内に少なくとも一つ以上のカルボキシル基を有するジアミン化合物を用いることが好ましい、例えば、1, 2-ジアミノ-4-カルボキシベンゼン、

1, 3-ジアミノ-5-カルボキシベンゼン, 1, 3-ジアミノ-4-カルボキシベンゼン, 1, 4-ジアミノ-6-カルボキシベンゼン, 1, 5-ジアミノ-6-カルボキシベンゼン, 1, 3-ジアミノ-4, 6-ジカルボキシベンゼン, 1, 2-ジアミノ-3, 5-ジカルボキシベンゼン, 4- (3, 5-ジアミノフェノキシ) 安息香酸, 3- (3, 5-ジアミノフェノキシ) 安息香酸, 2- (3, 5-ジアミノフェノキシ) 安息香酸, 3, 3'-ジカルボキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル, 3, 3'-ジカルボキシ-4, 4'-ジカルボキシビフェニル, 2, 2-ビス (4-カルボキシ-3-アミノフェニル) プロパン, 2, 2-ビス (4-カルボキシ-3-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン, ビス (4-カルボキシ-3-アミノフェニル) ケトン, 2, 2-ビス (4-カルボキシ-3-アミノフェニル) スルフィド, 2, 2-ビス (4-カルボキシ-3-アミノフェニル) エーテル, 2, 2-ビス (4-カルボキシ-3-アミノフェニル) スルホン, 2, 2-ビス (4-カルボキシ-3-アミノフェニル) メタン, 4- [(2, 4-ジアミノ-5-ピリミジニル) メチル] 安息香酸, p- (3, 6-ジアミノ-2-トリアジン-2-イル) 安息香酸, 2, 2-ビス (4-カルボキシ-3-アミノフェニル) ジフルオロメタン, 2, 2-ビス (4-アミノ-3-カルボキシフェニル) プロパン, 2, 2-ビス (4-アミノ-3-カルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン, ビス (4-アミノ-3-カルボキシフェニル) ケトン, 2, 2-ビス (4-アミノ-3-カルボキシフェニル) スルフィド, 2, 2-ビス (4-アミノ-3-カルボキシフェニル) エーテル, 2, 2-ビス (4-アミノ-3-カルボキシフェニル) スルホン, 2, 2-ビス (4-アミノ-3-カルボキシフェニル) メタン, 2, 2-ビス (4-アミノ-3-カルボキシフェニル) ジフルオロメタンなどが挙げられる。

【0075】耐熱性、汎用性、経済性に優れる 1, 3-ジアミノ-5-カルボキシベンゼンが好ましく用いられる。芳香族テトラカルボン酸二無水物とカルボキシル基を有するジアミン化合物を必須成分として含有する芳香族ジアミン化合物とは、ほぼ等モルで反応させることが顕特性の点で好ましい。カルボキシル基を有するジアミン化合物の芳香族ジアミン化合物中のモル比は 1 ~ 100 モル% とすることが好ましい。1 モル% 未満では乾燥膜の構築度度が不十分になり易く封止材構成樹脂に対する耐溶解性及びはんだりフロー性が低下する傾向にあり、カルボキシル基を有するジアミン化合物の含有量が多し乾燥膜の耐湿性が低下する傾向にあるので 5 ~ 80 モル% が好ましく、10 ~ 50 モル% が特に好ましく用いられる。

【0076】アミノ基を分子中に有する耐熱性樹脂としては、前記したポリイミド樹脂若しくはその前駆体、ポリアミドイミド樹脂若しくはその前駆体、ポリアミド樹脂

の合成においてジアミン成分の一部として、トリアミノ化合物、テトラアミノ化合物を使用することにより製造することができる。

【0077】トリアミノ化合物としては、例えば、1, 3, 5-トリアミノベンゼン, 3, 4, 4'-トリアミノビフェニル, 3, 5, 4'-トリアミノビフェニル, 3, 4, 4'-トリアミノジフェニルエーテル, 3, 5, 4'-トリアミノジフェニルエーテル等が挙げられる。テトラアミノ化合物としては、例えば、3, 3', 4, 4'-テトラアミノビフェニル, 3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルエーテル等が挙げられる。

【0078】全アミン成分中、ジアミノ化合物 99 ~ 75 モル% に対して、トリアミノ化合物及びテトラアミノ化合物の総量を 1 ~ 25 モル% とすることが好ましい。トリアミノ化合物及びテトラアミノ化合物の総量が 1 モル% 未満では乾燥膜の構築度度が不十分になり易く、封止材構成樹脂に対する耐溶解性及びはんだりフロー性が低下する傾向にあり、25 モル% を超えると樹脂合成時にゲル化が生じ易い傾向にある。このゲル化を抑制する方法として、アミン成分 1 モル% に対して酸成分を 0.5 ~ 1.0 モル使用することが好ましく、膜の強度を考慮すると 0.8 ~ 0.98 モル使用することがより好ましい。

【0079】カルボキシル基又はアミノ基を有するポリイミド樹脂又はその前駆体は、テトラカルボン酸無水物とジアミン化合物の反応によって得られ、分子末端にのみカルボキシル基又はアミノ基を有するものを使用してもよい。カルボキシル基とアミノ基の量は、上記原料の配合比により調整できる。

【0080】本発明におけるカップリング剤は、その化合物分子中に 2 個以上の官能基を有し、そのうちの少なくとも 1 個は前記分子中にヒドロキシル基、アミノ基又はカルボキシル基を有するポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、これらの前駆体あるいはポリアミド樹脂と反応し、残りの官能基は前記分子主鎖内にヒドロキシル基、アミノ基又はカルボキシル基を有するポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、これらの前駆体あるいはポリアミド樹脂と反応する官能基としては、エポキシ基、アミノ基、ビニル基、メタクリロイル基等がある。また、カップリング剤中の官能基と自己反応する官能基としては、メトキシ基、エトキシ基などが挙げられる。

【0081】本発明におけるカップリング剤として好ましいのは、シランカップリング剤であり、例えばγ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、γ-アニロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0082】分子中にヒドロキシル基、アミノ基又はカルボキシル基を有するポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、これらの前駆体あるいはポリアミド樹脂に対して分子内にエポキシ基とメトキシシラン基を持つシランカップリング剤を用いることが好ましく、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを用いることがより好ましい。このようなカップリング剤を配合した耐熱性樹脂組成物を加熱乾燥して得られる耐熱樹脂ペーストは、ゆるやかな橋かけ構造を持つため、充分な耐熱性を有し、例えば、半導体装置のための封止材の成形温度下で封止材構成樹脂に溶解せず、さらに半導体チップ又はリードフレームとの高度な接着性（特に熱圧着性）を兼ね備えたものを得ることが容易である。

【0083】前記耐熱樹脂ペーストにおける（B）有機微粒子の説明として、前記耐熱接着剤におけるのと同様の説明が準用される。また、次の通り、追加的に説明される。前記樹脂ペーストにおいて、耐熱性樹脂としては、有機溶剤に可溶性のものが使用されることが好ましく、有機微粒子としては不溶性のものが使用されるが、両者とも加熱乾燥する時の温度では、それぞれその有機溶剤に溶解する性質を有するものであることが好ましい。

【0084】（B）有機微粒子は、ペーストにチキントロビ性を付与するために使用される。有機微粒子の平均粒子径は、耐熱性樹脂又はそれと橋かけ剤との反応物に対する相溶性、溶剤に対する溶解性、印刷性を考慮すると、平均粒子径が200μm以下であることが好ましく、また、有機微粒子は高温での熱処理工程時、例えばワイヤーボンディング時にアウトガスが発生しにくい点

で1%熱重量減少温度が250℃以上の耐熱性樹脂微粒子であることが好ましい。有機微粒子の平均粒子径は0.1~100μm以下であることがより好ましく、50μm以下であることが特に好ましい。また、有機微粒子としては、1%熱重量減少温度が350℃以上の耐熱性樹脂微粒子であることがより好ましい。

【0085】（B）有機微粒子としては、アミド結合、イミド結合、エステル結合又はエーテル結合を有する耐熱樹脂の微粒子が好ましい。該耐熱樹脂としては、耐熱性と機械特性の観点から好ましくはポリイミド樹脂若しくはその前駆体、ポリアミドイミド樹脂若しくはその前駆体、又はポリアミド樹脂の微粒子が用いられる。また、（B）有機微粒子としては、前記に例示したヒドロキシル基、アミノ基若しくはカルボキシル基を有するポリイミド樹脂又はその前駆体、ポリアミドイミド樹脂又はその前駆体、あるいはポリアミド樹脂の中から選択して使用することができるが、これらの樹脂においてジアミン化合物として、ジアミノヒドロキシ化合物、トリアミノ化合物、テトラアミノ化合物、ジアミノカルボキシ化合物は必ずしも必須成分として用いる必要はない。

【0086】このようにして例示される耐熱性樹脂の微粒子は、微粒子の状態では本発明における耐熱樹脂ペーストの有機溶剤に加熱乾燥前には不溶性のものが選択して使用される。発明における耐熱樹脂ペーストの有機溶剤に関する説明は、前記した耐熱接着剤液における説明が準用される。

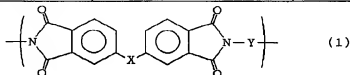
【0087】本発明の耐熱樹脂ペーストにおける有機微粒子を構成する耐熱性樹脂と有機溶剤の組み合わせとしては、表1に示すものを例示することができる。これらは本発明の実施態様を示す一例であり、特にこれらに制限されるものではない。また、（A）耐熱性樹脂と（B）有機微粒子とは相溶する性質をもつものが好ましく用いられる。具体的には、好ましくは（A）耐熱性樹脂と（B）有機微粒子との溶解性パラメータの差が2.0以下、より好ましくは1.5以下である組合せのものが用いられる。ここで、溶解性パラメータは、*Polym. Eng. Sci.*, Vol. 14の147~154頁に記載されているFedorsの方法に準じて計算される値【単位：(MJ/m³)^{1/2}】である。

【0088】

【表1】

表 1

有機微粒子		溶 剤
式(1)中のX	式(1)中のY	
$-\text{O}-$		γ-ブチロラクトン
$-\text{Si}-$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		γ-バレロラクトン
$-\text{CO}-$		γ-バレロラクトン
$-\text{Si}-$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		γ-カプロラクトン
$-\text{O}-$		γ-カプロラクトン
$-\text{CO}-$		γ-カプロラクトン
なし/ $-\text{CO}-$ =1/1 (質量比)		γ-カプロラクトン
$-\text{O}-$		γ-カプロラクトン
$-\text{CO}-$ $-\text{Si}-$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ =0.9/0.1 (質量比)		炭酸プロピレン



【0089】本発明の耐熱樹脂ペーストにおいて、

(A) 分子中にヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基等の官能基を有する耐熱性樹脂、(B) 有機微粒子と(C) 前記ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基等の官能基と化学的に結合し得る官能基を有する架橋剤の配合割合は(A) 100重量部に対して、(B) を10~300重量部、(C) を1~30重量部とすることが好ましい。(B) を20~200重量部、(C) を5~30重量部とすることがより好ましく、(B) を20~200重量部、(C) を10~30重量部とすることが特に好ましい。(B) の量が10重量部未満であ

る塗布する際のチキソトロピー性が不足し、塗布性又は印刷性が損なわれる傾向にある。また300重量部を超えるとペーストの流動性が損なわれるので塗布性又は印刷性が低下しやすい。(C) の量が1重量部未満であるとペースト乾燥物の構築度度が不十分となるため耐熱性向上効果が低下しやすくなり、耐溶剤溶解性が低下する傾向にあり、また、封止材の成形温度で封止材構成樹脂に溶解し易くはんだリフロー時の耐パッケージクラック性が損なわれる傾向にある。また、30重量部を超えるとペースト乾燥物の構築度度が高くなりすぎるため耐溶剤溶解性の向上効果があまり増大しなくなる傾向に

あり、また、半導体チップ又はリードフレームとの接着性（特に熱圧着性）が損なわれる傾向にある。

【0090】前記耐熱樹脂ペーストは、チキソトロピー係数が1.1以上にすることが好ましい。1.1未満であると十分な解像性が得られにくい。チキソトロピー係数は、1.5〜7.0がより好ましく、2.0〜5.0がさらに好ましい。また、粘度は1Pa・s〜100Pa・sが好ましい。1Pa・s未満では十分な解像性が得られにくく、100Pa・sを超えると転写性、塗布作業性が低下する傾向にある。前記耐熱樹脂ペーストの粘度は、50Pa・s〜400Pa・sがより好ましく、100Pa・s〜400Pa・sが特に好ましい。ここで、チキソトロピー係数はE型粘度計（東京計器社製、EH-DU型）を用いて試料量0.4g、測定温度25℃で測定した、回転数1rpmと10rpmのみかけ粘度 η_1 と η_{10} の比、 η_1/η_{10} として表される。粘度は、回転数0.5rpmのみかけ粘度 $\eta_0.5$ で表される。

【0091】前記耐熱樹脂ペーストは、その成分を有機溶剤に溶解又は分散させて製造することができ、特に、無機微粒子又は有機微粒子を含む場合は、耐熱性樹脂の有機溶剤溶液に、無機微粒子又は有機微粒子を添加し、分散させることが好ましい。また、有機微粒子を分散させる場合、前記の有機微粒子の原料となる固形の耐熱樹脂を研きながら添加してもよい。

【0092】有機溶剤に溶解している耐熱性樹脂及び有機溶剤に分散している有機微粒子を含む前記耐熱樹脂ペーストは、次の方法により、効率よく製造される。すなわち、その耐熱樹脂ペーストの製造法は、(I) 室温及び加熱乾燥する時の温度で(II)の溶剤に溶解する耐熱性樹脂A、(II) (III)の溶剤に室温で溶解せず加熱乾燥する時の温度で溶解する耐熱性樹脂B及び(III)の溶剤を混合し、加熱して溶解させ、得られた溶液を冷却することによって、(I)の耐熱性樹脂Aと(II)の溶剤の溶液中に(II)の耐熱性樹脂Bの微粒子を析出、分散させることを特徴とする。

【0093】ここで、耐熱性樹脂Aは前記した耐熱樹脂ペーストの主要樹脂成分を形成するものであり、耐熱性樹脂Bは前記した耐熱樹脂ペーストの有機微粒子となるべきものである。従って、耐熱性樹脂Aは、室温及び加熱乾燥する時の温度で溶剤に溶解するものであり、耐熱性樹脂Bは、室温では溶剤に溶解せず加熱乾燥する時の温度で溶剤に溶解するものであり、耐熱樹脂ペースト膜を形成し、加熱乾燥して膜パターンを形成する際に、加熱乾燥後に耐熱性樹脂Aと耐熱性樹脂Bは均一相として存在するものが用いられる。

【0094】溶剤の安定性、溶剤に対する耐熱性樹脂Bの溶解性、生産性を考慮すると耐熱性樹脂Bがビス（3，4-ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物（50モル%以上含有する芳香族テトラカルボン酸二無水物と2，2'-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェ

ニル〕プロパンを50モル%以上含有する芳香族ジアミンとを反応させて得られる芳香族ポリイミド樹脂であり、溶剤がγ-ブチロラクトンである組合せが溶剤の安定性、溶剤に対する耐熱性樹脂Bの溶解性、生産性の点から好ましく用いられる。上記の組み合わせの耐熱樹脂ペーストの加熱乾燥温度は通常50〜35℃であり、この範囲内で低温から高温へ段階的に昇温することが好ましい。

【0095】前記の耐熱樹脂ペーストの製造法において、加熱溶解する温度は、(I)〜(III)の混合物がほぼ均一透明な溶液となる条件であれば特に制限はないが、通常攪拌下、80℃〜250℃で行うことが好ましい。溶解に要する時間は適宜であるが、0.1〜5時間、好ましくは1〜5時間である。次いで加熱溶解した溶液を冷却する条件は、(II)の耐熱性樹脂Bが(I)の耐熱性樹脂Aと(III)の溶剤との混合溶液中で微粒子化し析出、分散する条件であれば特に制限はないが、通常加熱溶解した温度未満の−20℃〜100℃であって、攪拌下又は静置下で1時間〜60日間放置する条件で行うことが好ましい。短時間で微粒子化する冷却条件として攪拌下0℃〜80℃の一定温度下で5〜80時間放置する条件で行うことがより好ましい。加熱溶解した温度から−20℃〜100℃に冷却する速度は任意でよいが、急激な冷却は析出する微粒子の凝集を生じやすいので、通常は攪拌下、0.1〜10℃/minの速度で冷却することが好ましい。製造雰囲気は、乾燥させた窒素ガスなどの不活性雰囲気で行うことが好ましい。

【0096】本発明における耐熱樹脂ペーストの製造方法は、(II)の耐熱性樹脂Bの微粒子が(I)の耐熱性樹脂Aと(III)の溶剤との均一溶液中から直接析出し微粒子化するの、従来法の例えば樹脂溶液から回収した粉末を機械粉砕する方法、樹脂溶液を貧溶媒に加えるが高せん断下で微粒子化する方法、樹脂溶液の噴霧油滴を乾燥して微粒子を得る方法などにより微粒子を一度固形粉末として回収し、これをロール練り、ボールミル練りなどの機械混練で耐熱性樹脂組成物中に微粒子を分散させる方法に比べて簡便なプロセスで、低コストで、かつイオン性不純物濃度を低く製造できる点で優れている。

【0097】本発明の(I)の耐熱性樹脂A、(II)の耐熱性樹脂Bと(III)の溶剤の配合割合は(I)の耐熱性樹脂A100重量部に対して、(II)の耐熱性樹脂Bを10〜300重量部、(III)の溶剤を50〜300重量部とすることが好ましく、(II)の耐熱性樹脂Bを20〜200重量部、(III)の溶剤を75〜200重量部とすることがより好ましく、(II)の耐熱性樹脂Bを20〜200重量部、(III)の溶剤を100〜1,000重量部とすることが特に好ましい。(II)の耐熱性樹脂Bの量が10重量部未満であるとスクリーン印刷する際のチキソトロピー性が不足し、印刷

性が損なわれる傾向にある。また、300重量部を超えるとペーストの流動性が損なわれるので印刷性が低下する傾向がある。(II1)の溶剤の量が50重量部未満であるとペーストの流動性が損なわれるので印刷性が低下する傾向がある。また、300重量部を超えるとペーストの粘度が低くなるので厚膜形成がしにくくなり、解像性が損なわれる傾向にある。

【0098】また、本発明において、(I)の耐熱性樹脂Aと(II1)の溶剤の溶液中に(II)の耐熱性樹脂Bを構成する原材料を仕込み、溶解した後(I)の耐熱性樹脂Aと(II1)の溶剤の溶液中で(II)の耐熱性樹脂Bが析出しない温度で反応させ、耐熱性樹脂Bを合成し、次いで冷却することによって、(I)の耐熱性樹脂Aと(II1)の溶剤の溶液中に(II)の耐熱性樹脂Bの微粒子を析出、分散させることも好ましい方法である。

(II)の耐熱性樹脂Bを構成する原材料としては、前記したものを用いられる。

【0099】また、本発明において、(II)の耐熱性樹脂Bと(II1)の溶剤の溶液中に(1)の耐熱性樹脂Aを構成する原材料を仕込み、溶解した後(II)耐熱性樹脂Bと(II1)の溶剤の溶液中で(II)の耐熱性樹脂Bの微粒子が析出しない温度で反応させ、耐熱性樹脂Aを合成し、次いで冷却することによって、(I)の耐熱性樹脂Aと(II1)の溶剤の溶液中に(II)の耐熱性樹脂Bの微粒子を析出、分散させることも好ましい方法である。(I)の耐熱性樹脂Aを構成する原材料としては、前記したものを用いられる。

【0100】これらの方法によれば耐熱樹脂ペーストを一つの反応容器で一貫して製造することができるので工程を簡略化できると共に作業環境からの塵などの異物混入をより低減できる。

【0101】本発明において(II)の耐熱性樹脂Bの微粒子は、ペーストにチキントロピー性を付与するために使用される。(II)の耐熱性樹脂Bの微粒子の最大粒子径は、耐熱性樹脂Aに対する耐熱性樹脂Bの相溶性、チキントロピー性、薄膜形成性を考慮すると、最大粒子径を10 μ m以下に析出、分散させることが好ましく、0.05~5 μ mに析出、分散させることが特に好ましい。最大粒子径が0.05 μ m未満であると少量の微粒子の含有量でペーストのチキントロピー性が著しく増大するため耐熱性樹脂Bの微粒子のペースト中の含有量が低くなり樹脂分濃度を上げにくくなる。粒子径の制御は、例えば、粒子を析出させるときの攪拌速度と温度により制御することができる。攪拌速度が大きいほど粒子径が小さくなり、温度が高いほど粒子径が小さくなる。温度は室温から100 $^{\circ}$ Cの間で耐熱性樹脂Bが析出する適宜の温度が選択されることが好ましい。

【0102】前記の耐熱樹脂ペーストの製造法において、耐熱性樹脂Aとして、前記した分子中にヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基等の官能基を有する耐

熱性樹脂を用いるときは、所望により(1)の耐熱性樹脂Aと(II1)の溶剤の溶液中に(II)の耐熱性樹脂Bの微粒子を分散させたペースト化後に、前記ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基等の官能基と化学的に結合し得る官能基を有する橋架け剤を添加することができる。その他、必要に応じて使用する添加剤は、(1)の耐熱性樹脂Aと(II1)の溶剤の溶液中に(II)の耐熱性樹脂Bの微粒子を分散させたペースト化後に、添加することが好ましい。

【0103】本発明における無機の粘性材料としては、例えば無機化合物の高分子で同核高分子、異核高分子、有機誘導体などの無機高分子が用いられる。具体的にはポリシロキサン、ポリシラザン、水素シルセスキオキサン、ボラゾールなどが挙げられる。本発明における無機の粘性材料は、好ましくはチキントロピー性を持つペーストが用いられる。無機微粒子又は有機微粒子を含有させることにより、塗布時に必要なチキントロピー性を付与することができる。無機微粒子、有機微粒子としては、前記の無機微粒子、有機微粒子が用いられる。ペーストの好ましいチキントロピー性と粘度は、前記有機の粘性材料と同様である。

【0104】本発明の粘性材料には、基材との密着性を向上させるために、有機アルミニウム化合物、有機シラン化合物、有機チタン化合物、有機ジルコニア化合物等を添加することができる。

【0105】有機アルミニウム化合物としては、特に制限はなく、例えば、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、アルキルアセトアセテートアルミニウムジプロピレート、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムトリス(アセチルアセトネート)、アルミニウム=モノイソプロポキシモノオレオキシエチルアセトアセテート、アルミニウム=ジ=ノブトキシド=モノ=エチルアセトアセテート、アルミニウム=ジ=ノブトキシド=モノ=エチルアセトアセテート、アルミニウム=ジ=ノブトキシド=モノ=エチルアセトアセテート等のアルミニウムキレート化合物、アルミニウムジイソプロピレート、モノ=sec=ノブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウム=sec=ノブチレート、アルミニウムエチレート等のアルミニウムアルコレートなどを使用することができ、これらの1種又は2種以上を使用することもできる。

【0106】有機アルミニウム化合物の添加量は、耐熱性樹脂又は無機高分子100重量部に対して、0.05~50重量部とすることが好ましい。この添加量が、0.05重量部未満では、密着性の向上が不十分となる可能性があり、50重量部を超えると、粘度安定性が劣る傾向がある。

【0107】有機シラン化合物としては、特に制限はなく、例えば、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス

(β -メトキシエトキシ) シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β - (3, 4-エポキシシクロヘキサン) エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 N - β (アミノエチル) - γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 n - β (アミノエチル) - γ -アミノプロピルメチルメトキシジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 N -フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリス (2-メトキシ-エトキシ-エトキシ) シラン、 N -メチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、トリアミノプロピルトリメトキシシラン、3-4, 5-ジヒドロイミダゾールプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-シアノプロピルトリエトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、 N , O -ビス (トリメチルシリル) アセタミド、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリクロシラン、 n -プロピルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、アミルトリクロシラン、オクチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルトリ (メタクリロイルオキシエトキシ) シラン、メチルトリ (グリシジルオキシ) シラン、 N - β (N -ビニルベンジルアミノエチル) - γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、オクタデシルジメチル [3- (トリメチルシリル) プロピル] アンモニウムクロライド、 γ -クロロプロピルメチルジクロロシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジエトキシシラン、トリメチルシリルソシアネート、ジメチルシリルソシアネート、メチルシリルトリソシアネート、ビニルシリルトリソシアネート、フェニルシリルトリソシアネート、テトラソシアネートシラン、エトキシソシアネートなどを使用することができ、これらの1種又は2種以上を使用することもできる。

【0108】有機シラン化合物の添加量は、耐熱性樹脂又は無機高分子100重量部に対して、0.05〜50重量部とするのが好ましい。この添加量が、0.05重量部未満では、密着性の向上が不十分となる可能性があり、50重量部を超えると、粘度安定性が劣る傾向が

ある。

【0109】有機チタン化合物としては、特に制限がなく、例えば、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンシルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ (ジオクチルホスフェート) チタネート、イソプロピルトリ (n-アミノエチル-アミノエチル) チタネート、テトライソプロピルビス (ジオクチルホスファイト) チタネート、テトラオクチルビス (ジトリデシルホスファイト) チタネート、テトラ (2, 2-ジアルキルオキシメチル-1-ブチル) ビス (ジトリデシル) ホスファイトチタネート、ジフェニルフェニルオキシアセートチタネート、ビス (ジオクチルパロホスフェート) オキシアセートチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラ (2-エチルヘキシル) チタネート、チタンアセチルアセートチタネート、ポリチタンアセチルアセートチタネート、チタンオクチレンジクロレート、チタンラクテートアンモニウム塩、チタンラクテート、チタンラクテートエチルエステル、チタントリエタノールアミンチタネート、ポリビドロキシチタンステアレート、テトラメチルオルソチタネート、テトラエチルオルソチタネート、テトラプロピルオルソチタネート、テトライソブチルオルソチタネート、ステアリルチタネート、クレシルチタネートモノマー、クレシルチタネートポリマー、ジ-イソプロポキシビス (2, 4-ペンタジオネート) -チタニウム (IV)、ジ-イソプロポキシビス (トリエタノールアミノ) -チタネート、オクチレンジクロールチタネートHV、テトラ-n-ブチルチタンポリマー、トリ-n-ブチルチタンモノステアレートポリマー、トリ-n-ブチルチタンモノステアレートなどを使用することができ、これらの1種又は2種以上を使用することもできる。

【0110】有機チタン化合物の添加量は、耐熱性樹脂又は無機高分子100重量部に対して、0.05〜50重量部とするのが好ましい。この添加量が、0.05重量部未満では、密着性の向上が不十分となる可能性があり、50重量部を超えると、粘度安定性が劣る傾向がある。

【0111】有機ジルコニア化合物としては、特に制限がなく、例えば、テトラプロピルジルコニウムチタネート、テトラブチルジルコニウムチタネート、テトラ (トリエタノールアミン) ジルコニウムチタネート、テトライソプロピルジルコニウムチタネート、ジルコニウムアセチルアセートチタネート、アセチルアセチルチタンジジルコニウムブチレート、ジルコニウムラクテート、ステアリン酸ジルコニウムブチレート、APG-X (CAVEDON CHEMICAL CO., INC. 製商品名) などを使用す

ることができ、これらの1種又は2種以上使用することもできる。

【0112】有機ジルコニア化合物の添加量は、耐熱性樹脂又は無機高分子100重量部に対して、0.05～5.0重量部とすることが好ましい。この添加量が、0.05重量部未満では、密着性の向上が不十分となる可能性があり、5.0重量部を超えると、粘度安定性が劣る傾向がある。

【0113】次に、本発明に用いる塗布装置について図面を用いて詳述する。図1は、本発明に用いる塗布装置の一例を示す概略図である。また、図2は、この塗布装置における圧力制御チャートである。

【0114】基板1は被塗布部材であり、 θ 軸回転テーブル2上に固定される。 θ 軸回転テーブル2はX軸移動装置3とY軸移動装置4の上に配置し、 θ 軸回転テーブル2、X軸移動装置3及びY軸移動装置4はコンピュータ制御されている。塗布される位置のX-Y- θ の座標は予めプログラミングしておくことで任意に決めることができる。1つの基板上に複数のパターンを形成する場合にはそれぞれのパターンの形状を座標データとして予めプログラミングしておく。複数のパターンの寸法、形状、膜厚は全く任意に設定することができる。また、いくつものパターン群の記録を例えばフロッピーディスクなどの補助記憶装置を用いて、事前に作成しておけば品種変えなどが簡便に行える。この移動装置(θ 軸回転テーブル2、X軸移動装置3及びY軸移動装置4)の精度を例えば、1ミクロンの精度をもち、移動速度を例えば20mm/秒の性能を持たせることで、高速高精度で吐出位置の移動を行うことができる。

【0115】上記基板1上に少なくとも1つのディスペンサノズル5を配置し、粘性材料を充填した少なくとも1つの円筒容器6とパイプを介して接続し、このノズル5と円筒容器6をZ軸昇降機7に固定する。このZ軸昇降機7の精度を、例えば1ミクロンの精度をもち、移動速度を例えば100mm/秒の性能を持たせることで、高速高精度で吐出高さの移動を行うことができる。

【0116】円筒容器6を加圧源、真空源及び大気開放口にパイプを介して接続する3つの圧力制御弁、すなわち、加圧源接続制御弁8、真空源接続制御弁9及び大気開放制御弁10と接続しこれら弁を図2に示すような圧力制御を高速度で行うことで、粘性材料の吐出開始時および終了時の圧力を調整し、昇降動作とのタイミングも合わせて液切れの良い塗布を行うことができる。加圧源接続制御弁8はパイプを介して加圧源(コンプレッサ、ガスボンベ等)に接続され、真空源接続制御弁9はパイプを介して減圧源(真空ポンプ等)を接続され、大気開放制御弁10はパイプを介して又は介せず大気に開放されるようになっている。また、好ましくはそれぞれの容器で3つの圧力制御弁を独立に設け、ノズルの開口部毎に吐出タイミングを変えることができ、様々なパ

ーンの形成が可能になる。円筒容器6に粘性材料を入れた後、好ましくは、減圧下に脱泡される。

【0117】3つの圧力制御弁の制御は、例えば、次のように行われる。すなわち、最初は、3つの圧力制御弁を閉じておき、加圧源接続制御弁8を開いて粘性材料に圧力を印加し、一定量速度で材料をしながらノズルを移動させて塗膜を形成する。印加圧は、通常、瞬時に所定圧に達する。塗布の停止、中止又は中断時には、加圧源接続制御弁8を閉じ、真空源接続制御弁9を開いて短時間開いた後閉じると同時に大気開放制御弁10を開いて、円筒容器6内の気圧が大気圧となった時点で大気開放制御弁10を閉じる。この操作は、いわゆるサックバックである。サックバックの時間は非常に短く、例えば10ミリ秒程度の時間である。

【0118】図3は、単一制御単一ノズルの一例を示し、(a)は正面図、(b)は底面図を示す。この装置は、平筆のようなスリット状のノズルで、1本の太線の描画ができる。ノズルの吐出口の大きさは奥行き0.1～1mm、幅0.1～5.0mmが好ましい。奥行き又は幅が小さすぎると、吐出時の印加圧力が大きくなりすぎ、また、塗装速度が遅くなる。奥行きが大きくなりすぎると、粘性材料のタレが生じやすくなり、また、液切れが悪くなる。幅が大きすぎると全幅にわたって粘性材料の吐出速度が均一になりにくくなる。

【0119】図4は、単一制御多点ノズルの一例を示し、(a)は正面図、(b)は底面図を示す。この装置は、櫛型のノズルで、網状のパターンが描画できる。ノズルの孔の径は、0.01～1mmが好ましい。孔の径が小さすぎると、吐出時の印加圧力が大きくなりすぎ、また、塗装速度が遅くなる。また、孔の径が大きくなりすぎると、粘性材料のタレが生じやすくなり、また、液切れが悪くなる。孔の間隔は目的に応じて適宜決定される。個々の孔の間隔を非常に小さくすると上記の単一制御単一ノズルと同じ機能を有するようになり、また、充分大きくすると、一度の操作で、ノズルの数の線を一度に塗布できる。

【0120】図5は、単一制御多点ノズルの他の一例を示し、3つの平筆状で、一回の塗布動作で3本の太線の描画ができる。塗膜が一つにならずに3つにするためには、ノズルの孔の間隔を0.01mm以上にするのが好ましい。

【0121】図6は、多点制御多点ノズルの一例を示し、(a)は正面図、(b)は底面図を示す。この装置は、例えば図5に示すの3点ノズルを個々に圧力制御できる型としたものであり、例えば中抜きのパターンを描画することができる。個々のノズルの大きさは、図3の単一制御単一ノズルのときと同様である。

【0122】図7は、多点制御多点ノズルの他の一例を示し、(a)は正面図、(b)は底面図、(c)は右側面図を示す。この装置は、例えば、図3の多点ノズルを

個々に圧力制御できる型にしたものであり、個々のノズルからの吐出量を個々に制御することができるので複雑なパターンを描画できる。ノズルは、四角形をしており、その大きさは一片の長さが0.01~1mmであることが好ましい。孔が小さすぎると、吐出時の印加圧力が大きくなりすぎ、また、塗装速度が遅くなる。また、孔が大きくなりすぎると、粘性材料のたれが生じやすくなり、また、液切れが悪くなる。孔の間隔は目的に応じて適宜決定される。個々の孔の間隔を非常に小さくすると上記の単一制御単一ノズルと同じ機能を有するようになり、また、充分大きくなると、一度の操作で、ノズルの数の線を一度に塗布できる。

【0123】図8は、多点制御多点ノズルの他の一例を示し、(a)は正面図、(b)は底面図、を示す。この装置は、例えば図6の3点ノズルの幅を変えたもので、ノズル間のギャップや液の粘性を調整することで例えばボンディングパッドを一回の塗布動作で、パターン形成することができる。

【0124】このように、様々なノズルを装着することにより、様々なパターンの描画が可能になる。このディスプレイスノズル部を複数にすることで、さらに高速処理も可能である。塗布された膜厚はノズルと基板間のギャップと走行速度で決まるため、ノズル部にギャップを測定する距離センサを備えることにより、平坦性のない基板への適用も可能である。また、位置決め用のセンシング機能を付加すれば、位置決めがより簡便にできる。上記の装置は一例に過ぎず、本発明を制約するものではない。

【0125】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0126】実施例1

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管及び油水分離器付き冷却管を備えた1000mlの四つ口フラスコに、2-ビス[4-(4-アミノフェニル)フェニル]プロパン(以下、BAPPと略す)73.90g(0.18モル)、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物(以下、DSDAと略す)119.59g(0.334モル)、1,3-ジアミノ-5-カルボキシベンゼン17.78g(0.117モル)、γ-ブチロラクトン(以下、BLと略す)377gを窒素ガスを通して仕込んだ。攪拌下、50~60℃で1時間反応を進めた後、195℃に昇温し、同温度で5時間反応を進めた。途中、留出する水を反応系外にすみやかに除去した。得られた溶液をBとして希釈して樹脂分濃度40重量%のポリイミド樹脂(数平均分子量10,000)溶液を得た。

【0127】攪拌機、温度計、窒素ガス導入管及び油水分離器付き冷却管を備えた1000mlの四つ口フラスコ

にBAPP102.64g(0.25モル)、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物(以下、ODPAと略す)77.55g(0.25モル)及びBL335gを窒素ガスを通して仕込んだ。攪拌下、50~60℃で1時間反応を進めた後、195℃に昇温し、同温度で5時間反応を進めた。途中、留出する水を反応系外にすみやかに除去した。得られた溶液をBとして希釈して樹脂分濃度30重量%とし、引き続き23℃で1ヶ月放置したところ、塊状のフィラー用ポリイミド樹脂(数平均分子量15,000)が析出した。

【0128】攪拌機、温度計、窒素ガス導入管及び冷却管を備えた1000mlの四つ口フラスコに、上記の塊状のフィラー用ポリイミド樹脂を上記溶剤の存在下にボールミルで砕いてから、樹脂分濃度30重量%でフィラー用ポリイミドと溶剤の合計が200gになるように入れ、180℃に昇温した。同温度で1時間攪拌して均一な溶液とした後、これに上記のポリイミド樹脂溶液(樹脂分濃度40重量%)300gを加えて更に180℃で1時間攪拌を続けた。約1時間で23℃に冷却したものをそのまま23℃で1ヶ月放置したところポリイミド樹脂溶液中にポリイミド樹脂微粒子(平均粒径:約4μm)が析出、分散したペーストを得た。このペーストにγ-ブチロラクトン/ポリイミド樹脂(以下、GPSと略す)27gを加え、室温で十分に混合した後、BL/ジエチレングリコールジメチルエーテル=75/25(重量比)混合溶剤で希釈して樹脂分濃度33重量%とした。

【0129】得られたポリイミド樹脂ペーストの粘度は、250Pa・s(25℃)、チキソトロピー係数は、3.3であった。

【0130】上記のポリイミド樹脂ペーストを8インチシリコンウエハ(チップ数200個)上に図1に示すような精密塗布装置により、同図のディスプレイスノズルとして図3に示すような単一制御単一ノズルを用いて、200μmのスクライブライン及びチップ周辺のワイヤボンディングエリア以外のチップ表面に塗布した。上記の単一制御単一ノズルの孔の大きさは、奥行き0.8mm、幅0.4mmのものである。塗布条件は、塗布速度20mm/s、ノズルとウエハ間の距離70μm、気体(空気)の印加圧力0.75kgf/cm²(ゲージ圧)で行った。また、塗布停止及び中断時のサックバックの時間は10ミリ秒で、減圧度の最大値は50mmHgであった。

【0131】印刷したパターンを光学顕微鏡で観察した結果、糸引き及びびれは観察されなかった。

【0132】また、このポリイミド樹脂ペーストが塗布されたウエハを140℃で15分、200℃で15分、さらに270℃で60分間加熱処理して膜厚18±2μmと膜厚が均一で180μmのスクライブラインが形成されたポリイミド樹脂硬化膜付き半導体ウエハを得た。

【0133】このポリイミド樹脂膜付きガラス板からポリイミド樹脂膜を剥がしたフィルムについて、セイコー電子工業株式会社製熱物性試験機TMA120型により試料寸法 $3\text{mm} \times 2.0\text{mm}$ 、荷重 8g 、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ でガラス転移温度（以下、 T_g と略す）を測定したところ 265°C であった。また、このフィルムは均一透明であった。

【0134】前記で得られたポリイミド樹脂膜付きウエハをダイシングして $1.0\text{mm} \times 1.0\text{mm}$ 角のパッファコート膜付き半導体チップとし、これに42合金製リードフレームを温度 300°C 、圧力 0.1MPa 、時間5秒で圧着し、該リードフレームと半導体チップをボンディングパッド部を介して金製ボンディングワイヤで接合し、さらにビフェニル型エポキシ樹脂封止材CELE-9200（日立化成工業株式会社製）でトランスファ成形し、LOC（Lead On Chip）構造の半導体パッケージを得た。これを用いて、回路動作試験を行った結果、リーク及びオープン不良は一切なく、正常に動作した。この結果から、前記、塗布による回路へのダメージまたは封止材硬化時に発生するガスの影響等によるワイヤボンディング不良は一切ないことが判明した。

【0135】引き続き得られたパッケージを 85°C 、 $85\%\text{RH}$ （相対湿度）168時間吸湿させた後、赤外線リフロー（ 240°C 、10秒）を行ったが、パッケージクラック及びぶくれの発生は一切なく、パッファコート膜とリードフレーム接着剤を兼用できるポリイミド膜がスクリーン印刷により形成できることが示された。

【0136】実施例2

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管及び油水分離器付き冷却管を備えた1000mlの四つ口フラスコにBAPP9.09g（0.217モル）、DSDA119.59g（0.334モル）、2-エビス（4-ヒドロキシ-3-アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン（以下、HAB-6Fと略す）42.85g（0.117モル）、BL377gを窒素ガスを通しながら仕込んだ。攪拌下、 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ で1時間反応を進めた後、 195°C に昇温し、同温度で5時間反応を進めた。途中、溜出する水を反応系外にすみやかに除去した。得られた溶液をBLで希釈して樹脂分濃度40重量%のポリイミド樹脂（数平均分子量13,000）溶液を得た。

【0137】攪拌機、温度計、窒素ガス導入管及び冷却管を備えた1000mlの四つ口フラスコに実施例1の溶剤を含む固形のフィラー用ポリイミド樹脂（樹脂分濃度30重量%）400gを碎いて入れ 180°C に昇温した。同温度で1時間攪拌して均一な溶液とした後、これに上記のポリイミド樹脂溶液（樹脂分濃度40重量%）300gを加えて更に 180°C で1時間攪拌を続けた。約4時間で 23°C に冷却したものをそのまま 23°C で1週間放置したところ、ポリイミド樹脂溶液中にポリイミド樹脂微粒子（平均粒径：約 $2\mu\text{m}$ ）が析出、分散した

ペーストを得た。このペーストにGPS48gを加え、室温で十分に混合した後、Bで希釈して樹脂分濃度23重量%とした。得られたポリイミド樹脂ペーストの粘度は $15\text{Pa}\cdot\text{s}$ （ 25°C ）、チキソトロピー係数は2.8であった。

【0138】上記のポリイミド樹脂ペーストを8インチシリコンウエハ（チップ数200個）上に図1で示すような精密塗布装置により、同図のディスペンスノズルとして図4に示すような単一制御多点ノズルを用いて、 $200\mu\text{m}$ のスクライプライン及びチップ周辺のワイヤボンディングエリア以外のチップ表面に塗布した。上記の単一制御多点ノズルの孔の大きさは $0.35\text{mm}\phi$ 、孔の個数は10個、孔と孔のピッチ（中心点間の距離） 0.5mm であった。塗布条件は、塗布速度 $20\text{mm}/\text{s}$ 、ノズルとウエハ間の距離 $70\mu\text{m}$ 、気体（空気）の印加圧力は $0.38\text{kgf}/\text{cm}^2$ で行った。また、塗布停止及び中断時のサックバックの時間は10ミリ秒で、減圧度の最大値は 50mmHg であった。

【0139】印刷したパターンを光学顕微鏡で観察した結果、糸引き及びだれは観察されなかった。また、塗布パターンの位置精度は、 $\pm 30\mu\text{m}$ と良好であった。

【0140】また、上記のポリイミド樹脂ペーストが塗布されたウエハを 140°C で1分、 200°C で15分、さらに 270°C で60分間加熱処理して膜厚 $18 \pm 2\mu\text{m}$ と膜厚が均一で $180\mu\text{m}$ のスクライプラインが形成されたポリイミド樹脂硬化膜付き半導体ウエハを得た。

【0141】このポリイミド樹脂膜付きガラス板からポリイミド樹脂膜を剥がしたフィルムについて、実施例1と同様に測定したガラス転移温度は 256°C であった。また、このフィルムは均一透明であった。

【0142】前記で得られたポリイミド樹脂膜付きウエハをダイシングして $1.0\text{mm} \times 1.0\text{mm}$ 角のパッファコート膜付き半導体チップとし、これに42合金製リードフレームを温度 300°C 、圧力 0.1MPa 、時間5秒で圧着し、該リードフレームと半導体チップをボンディングパッド部を介して金製ボンディングワイヤで接合し、さらにビフェニル型エポキシ樹脂封止材CELE-9200（日立化成工業株式会社製）でトランスファ成形し、LOC（Lead On Chip）構造の半導体パッケージを得た。これを用いて、回路動作試験を行った結果、リーク及びオープン不良は一切なく、正常に動作した。この結果から、前記、塗布による回路へのダメージまたは封止材硬化時に発生するガスの影響等によるワイヤボンディング不良は一切ないことが判明した。

【0143】引き続き得られたパッケージを 85°C 、 $85\%\text{RH}$ （相対湿度）168時間吸湿させた後、赤外線リフロー（ 240°C 、10秒）を行ったが、パッケージクラック及びぶくれの発生は一切なく、パッファコート膜とリードフレーム接着剤を兼用できるポリイミド膜

がスクリーン印刷により形成できることが示された。

【0144】比較例 1

実施例 1 で得られたポリイミド樹脂ペースト（樹脂分濃度 33 重量%）に B-L を加えて樹脂分濃度を 15 重量%に希釈した。このペーストの粘度は 0.5 Pa・s、チキントロビー係数は 1.2 であった。このペーストを実施例 1 と同様の精密塗布装置とディスペンズノズルを用いて 8 インチシリコンウェハ上に塗布しようとしたが、塗布動作に入る前にペーストがディスペンズノズルから液ダレしてしまったため、200 μ m のスクレイブライン及びチップ周辺のワイヤーボンディングエリアにもペーストが塗布されてしまった。また、実施例 2 と同様の精密塗布装置とディスペンズノズルを用いたとき若干液ダレが改善された程度に過ぎず、ほぼ同様の結果であった。

【0145】比較例 2

粘度が 0.03 Pa・s の G 線ポリジメチルシリケート TSM R-8800（東京応化製商品名）を実施例 1 と同様の精密塗布装置とディスペンズノズルを用いて 8 インチシリコンウェハ上に塗布しようとしたが、塗布動作に入る前にペーストがディスペンズノズルから液ダレしてしまつたため、200 μ m のスクレイブライン及びチップ周辺のワイヤーボンディングエリアにもペーストが塗布されてしまった。また、実施例 2 と同様の精密塗布装置とディスペンズノズルを用いたとき若干液ダレが改善された程度に過ぎず、ほぼ同様の結果であった。

【0146】比較例 3

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管及び油水分離器付き冷却管を備えた 1000 ml の四つ口フラスコに BAPP 73.90 g（0.18 モル）DSDA 119.59 g（0.334 モル）、1.3-ジアミノ-5-カルボキシペンゼン 17.78 g（0.117 モル）、BL 246 g を窒素ガスを通しながら仕込んだ。攪拌下、50~60℃で 1 時間反応を進めた後、195℃に昇温し、同温度で 5 時間反応を進めた。途中、留出する水を反応系外にすみやかに除去した。得られた溶液を B-L で希釈して樹脂分濃度 45 重量%のポリイミド樹脂（数平均分子量 10,000）溶液を得た。

【0147】攪拌機、温度計、窒素ガス導入管及び油水分離器付き冷却管を備えた 1000 ml の四つ口フラスコに BAPP 102.64 g（0.25 モル）、ODPA 77.55 g（0.25 モル）及び BL 270 g を窒素ガスを通しながら仕込んだ。攪拌下、50~60℃で 1 時間反応を進めた後、195℃に昇温し、同温度で 5 時間反応を進めた。途中、留出する水を反応系外にすみやかに除去した。得られた溶液を B-L で希釈して樹脂分濃度 40 重量%とし、引き続き 23℃で 1 ヶ月放置したところ、塊状のフィラー用ポリイミド樹脂（数平均分子量 15,000）が析出した。

【0148】攪拌機、温度計、窒素ガス導入管及び冷却管を備えた 1000 ml の四つ口フラスコに、上記の塊状

のフィラー用ポリイミド樹脂を上記溶剤の存在下にボールミルで碎いてから、樹脂分濃度 40 重量%でフィラー用ポリイミドと溶剤の合計が 150 g になるように入れ、180℃に昇温した。同温度で 1 時間攪拌して均一な溶液とした後、これに上記のポリイミド樹脂溶液（樹脂分濃度 45 重量%）267 g を加えて更に 180℃で 1 時間攪拌を続けた。約 1 時間で 23℃に冷却したものをそのまま 23℃で 1 ヶ月放置したところポリイミド樹脂溶液中にポリイミド樹脂微粒子（平均粒径：約 4 μ m）が析出、分散したペーストを得た。このペーストに GPS 27 g を加え、室温で十分に混合した後、B-L で希釈して樹脂分濃度 43 重量%とした。

【0149】このペーストの粘度は 300 Pa・s（25℃）、チキントロビー係数は 8 以上であった。このペーストを実施例 1 と同様の精密塗布装置とディスペンズノズルを用いて 8 インチシリコンウェハ上に塗布したが、ペースト中に脱泡できない泡が多量に存在するため、ペーストが吐出される際にこの泡による圧排が生じ、連続的な欠損のないパターン膜形成ができなかった。また、粘度が高すぎるため作業性に著しく劣るものであった。

【0150】

【発明の効果】本発明におけるパターン膜の製造法によれば、パターン形成のためのフォトリソストを用いたフォトリソグラフィ工程を省略でき、300 mm 程度の大口径シリコンウェハや大型ガラス基板における個々のチップサイズの均一膜厚のパターン膜を形成でき、また、印刷のマスクや版も必要ないため、マスクや版の劣化や汚染がなく、被塗布部材を傷めたり、汚染したりする危険性もなく、従来の方法では為し得なかった簡便さ、低コスト、高歩留、高信頼性を持ち、しかも、液切れよくパターン膜を生産性よく形成することができる。さらに、例えば、半田ボールの位置決め用ベース等を確保することができるパターン膜の形成もできる。また、太さや間隔の様々な所望の線状パターン膜の形成もできる。さらに、半導体製造プロセス中に印加させる高熱に対して耐性のあるパターン膜の形成もできる。さらに、吸湿を防ぎ、塗膜表面の変質により膜厚均一性を損なう問題を解決したパターン膜の形成や解像性の優れたパターン膜の形成ができる。

【0151】本発明における電子部品は、また、簡便、低コスト、高歩留、高信頼性を持つパターン膜の製造法により配線板またはフレキシブルなテープ状基板に膜を形成して製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に用いる塗布装置の一例を示す概略図である。

【図 2】図 1 の塗布装置における圧力制御チャートである。

【図 3】単一制御単一ノズルの一例である。

【図 4】単一制御多点ノズルの一例である。

【図5】単一制御多点ノズルの他の一例である。

【図6】多点制御多点ノズルの一例である。

【図7】多点制御多点ノズルの他の一例である。

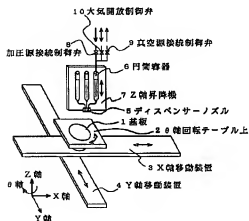
【図8】多点制御多点ノズルの他の一例である。

【符号の説明】

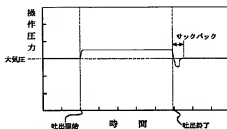
- 1 基板
2 θ 軸回転テーブル上
3 X 軸移動装置

- 4 Y 軸移動装置
5 ディスペンサーノズル
6 円筒容器
7 Z 軸昇降機
8 加圧源接続制御弁
9 真空源接続制御弁
10 大気開放制御弁

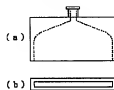
【図1】



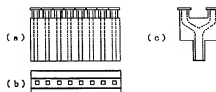
【図2】



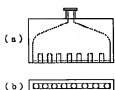
【図3】



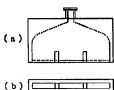
【図7】



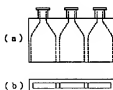
【図4】



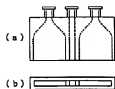
【図5】



【図6】



【図8】



フロントページの続き

(72) 発明者 平井 圭三

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社茨城研究所内